

Polymerisate auf Basis von N,N-Diallylaminderivaten, deren Herstellung und Verwendung

IAP5 Rec'd PCT/PTO 29 MAR 2006

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Homo- und Copolymerisate auf Basis von N,N-Diallylaminderivaten, Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung sowie Verfahren zur Herstellung der diesen Homo- und Copolymeren zugrundeliegenden N,N-Diallylaminderivaten durch Michael-Addition von gegebenenfalls substituiertem Diallylamin an aktivierte C=C-Doppelbindungen.

10

Geladene organische Moleküle spielen in vielen Bereichen der Chemie eine große Rolle. Einen besonderen Platz nehmen die amphiphilen Moleküle ein, die als Tenside in vielen Anwendungsbereichen zum Einsatz kommen.

15

Polyelektrolyte sind makromolekulare Verbindungen, die vollständig oder teilweise aus ionischen oder ionisierbaren Monomereinheiten aufgebaut sind. Ihr Eigenschaftsbild wird sowohl durch die chemische Struktur der Polymerkette als auch durch Ladungsart, -dichte und -stärke sowie die Lokalisierung der ionischen Gruppen bestimmt.

20

In zahlreichen technischen Anwendungen sind wasserlösliche Polymere als Prozesshilfsmittel technologiebestimmend. Beispielsweise werden polyquaternäre Polymere in einer Vielzahl von industriellen Bereichen wie Papierherstellung, Kosmetik, Bauchemie, Wasch- und Reinigungsmittelformulierung, Textilverarbeitung, Pharmazie und Oberflächenbeschichtung eingesetzt. Dabei wirken die Polyelektrolyte als polymere Tenside, Verdicker, Solubilisatoren oder Dispersionsstabilisatoren.

25

Liegen funktionelle Gruppen mit Protonendonatoren und -akzeptoren in einem Polymer nebeneinander vor und können die Moleküle demnach in Abhängigkeit vom pH-Wert anionisch oder kationisch auftreten, so nennt man solche Polyelektrolyte amphotere Polyelektrolyte oder Polyampholyte. Polyampholyte können je nach pH-Wert des Mediums als Polysäuren oder Polybasen auftreten.

30

Mumick et al. (Macromolecules 1994, 27, 323-331) beschreiben die Verwendung von ampholytischen Polymeren als Hilfsmittel zur Herabsetzung des Fließwiderstandes:

35

Ist die kationische Ladung permanent in Form einer aliphatischen oder aromatischen Ammonium-, Sulfonium- oder Phosphoniumfunktion vorhanden und in jeder Monomereinheit mit der basischen Gruppe vereinigt, so bezeichnet man diese zwitterionischen Verbindungen nicht als Polyampholyte, sondern als Polybetaine, da solche Polymere ein anderes Verhalten in wässrigen Systemen zeigen. Man unterscheidet Polysulfobetaine, Polyphosphobetaine und Polycarbobetaine, je nachdem, ob die

40

Best Available Copy

anionische Ladung von einer Sulfonat-, Phosphonat- oder Carboxylatgruppe getragen wird.

5 Polycarbobetaine können prinzipiell auf zwei Arten erhalten werden. Zum einen durch die Synthese sogenannter Precursorpolymere und anschließende polymeranaloge Umsetzung zu den entsprechenden Polycarbobetainen [Al-Muallem et al., Polymer 43, 2002, 4285-4295] oder durch Polymerisation bereits ladungstragender betainischer Monomere:

10 WO 00/14053 beschreibt die Synthese der Polymere aus einem wasserlöslichen hydrolysestabilen amphoteren Monomer auf Basis von Dimethylaminopropylmethacrylamid (DMPMA).

15 Oft führt die freie radikalische Polymerisation von solchen Monomeren jedoch nur zu oligomeren und uneinheitlichen Produkten, oder die Polymerisationsgeschwindigkeit ist auf Grund der geringen Reaktivität sehr niedrig.

Polymere auf Basis von Diallylverbindungen sind in erster Linie Polycarbobetaine ausgehend von Diallylammoniumverbindungen mit anschließender Cyclisierungspolymerisation [Favresse et al., Polymer 42 (2001) 2755-2766].

20

Je nach pH-Wert können ampholytische Polymere auf Basis von Diallylamin und substituierten Diallylaminen anionisch, kationisch oder zwitterionisch vorliegen.

25 Neutrale und (zwitterionische) Monomere auf Basis von Diallylamin sind bekannt. So beschreiben Hodgkin et al. in J. Amer. Chem. Soc. 1980 (14) S. 211-233 eine Synthese für Diallylaminmonomere über den Reaktionsmechanismus der Mannich-Reaktion. Des weiteren werden in einer einstufigen Reaktion N-substituierte Diallylamin-Monomere durch N-Alkylierung von Diallylamin dargestellt.

30 Die gleichen Autoren beschreiben auch die säurekatalysierte Addition von 2-Vinylpyridin an Diallylamin entsprechend der Vorschrift von Reich et al. [JACS, 77 (1955) 4913-4915].

Die Bildung von N-substituiertem 4-Aminopyridin durch Umsetzung von 4-Chlorpyridin mit Diallylamin unter Abspaltung von Chlorwasserstoff beschreiben Mathias et al. [US 4591625].

35 N-Benzyl- und N-heteroaromatisch-substituierte Diallylamine sind nach Hodgkin und Solomon [J. Macromol. Sci. Chem. A 10 (5), 893-922] ebenfalls über die Mannich-Reaktion zugänglich.

40 Al-Muallem et al. [Polymer 43 (2002) 1041-1050] beschreiben die Synthese von N,N-diallyl-N-Carboethoxymethylamin bzw. pentylamin durch Umsetzung von Diallylamin mit Chloressigsäure- bzw. 1-Chlorhexansäureethylester unter Zugabe von Kaliumcarbonat.

Laschewsky et al. synthetisieren Ethyl-2-(N,N-diallylamino)valerat durch nukleophile Substitution.

Alle diese bisher bekannten Synthesen von substituierten Diallylaminderivaten, die potentiell anionische Funktionen, insbesondere Carboxylgruppen, enthalten, haben
5 den Nachteil, dass bei der nukleophilen Substitution halogenierte Carbonsäureester eingesetzt werden und dementsprechend Reinigungs- und Verseifungsschritte bis zum Erhalt der Säurefunktion durchgeführt werden müssen. Das bedeutet gleichzeitig höheren Zeit- und Kostenaufwand sowie geringere Ausbeuten.

10 Polymere auf Basis von Diallylamin und substituierten Diallylaminen werden beispielsweise zur Herstellung von Flockungsmitteln und Ionenaustauscherharzen sowie in der Faser- und Papiertechnologie verwendet.

Al-Muallem et. al beschreiben die Synthese eines Polypyrrolidins mit einer Carboxylat-Anion-funktionalisierten Seitenkette in Polymer 43 (2002), S. 4285. Die aufwendige
15 Synthese führt von der radikalischen Polymerisation des Carboethoxy-methyldiallyl-ammoniumchlorid über eine polymeranaloge Verseifung, eine Dialyse und schließlich eine Deprotonierung mittels NaOH zum Endprodukt. Die Ausbeute an Wertprodukt liegt hier bei unter 50%.

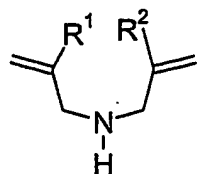
20 Hodgkin et al. weisen in J. Amer. Chem. Soc. 1980 (14) S. 211-233 darauf hin, dass Diallylmonomere mit freien Säurefunktionen nur sehr schlecht polymerisierbar seien. Die dort beschriebene Polymerisation von 2-Diallylamino-benzoesäure führt nicht zum Erfolg.

Solomon et al. führen in J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem., C15 (1976)
25 S. 143-164 unter anderem aus, dass Diallylamine bevorzugt in Form ihrer quarternären Ammoniumsalze polymerisiert werden, da die ungeladene Form nicht „bereitwillig“ unter den Bedingungen der freien radikalischen Polymerisation polymerisierbar ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, einfach und in hoher Ausbeute zugäng-
30 liche Homo- oder Copolymerisate aus ebenfalls einfach und in hohen Ausbeuten zugänglichen Monomeren auf Basis von Diallylamin oder Derivaten davon herzustellen, die zusätzlich zur gegebenenfalls quarternierten Diallylaminogruppe noch mindestens eine funktionelle Gruppe tragen. Diese weitere funktionelle Gruppe ist bevorzugt eine proanionische, besonders bevorzugt eine Carboxylgruppe.

35 Es wurde nun überraschend gefunden, dass Polymerisate auf Basis von N,N-Diallylamin einfach und in hohen Ausbeuten erhältlich sind, in dem man in einer Michael-

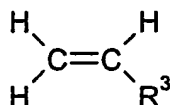
Addition N,N-Diallylaminderivate der allgemeinen Formel I



I

wobei

- 5 R¹, R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten mit Verbindungen der allgemeinen Formel II



II

wobei

- 10 R³ COOR⁴, CN, CHO, SO₃H, PO(OH)₂ oder CONR⁵R⁶ bedeutet und R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁ bis C₁₈-Alkyl bedeuten, umgesetzt und die Michael-Addukte anschließend radikalisch polymerisiert, gegebenenfalls in Gegenwart von einem oder mehreren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren.

15

Als Diallylaminderivate der Formel I, in der R¹, R² unabhängig voneinander z.B. Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl oder 1,1-Dimethylethyl sein können, sind die Verbindungen Diallylamin, 2-Methyldiallylamin oder Bis(2-methylallyl)amin, 2-Ethyldiallylamin, Bis(2-ethylallyl)amin, 2-Isopropyldiallylamin, Bis(2-isopropylallyl)amin, 2-Tert-Butyldiallylamin oder Bis(2-Tert-Butylallyl)amin bevorzugt. Besonders bevorzugt ist N,N-Diallylamin.

20

Verbindungen der allgemeinen Formel II sind beispielsweise Acrylsäure, Acrylsäureester wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, t-Butylacrylat, Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Stearylacrylat, weiterhin Acrylnitril, Acrolein, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Acrylamid, N-t-Butylacrylamid und N-Octylacrylamid. Bevorzugte Verbindung der allgemeinen Formel II ist Acrylsäure.

25

Bevorzugt ist demnach die Michael-Addition von Diallylamin und Acrylsäure.

30

Als Monomere zur Copolymerisation mit den erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukten aus Verbindungen der allgemeinen Formel I und Verbindungen der allgemeinen Formeln II seien Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäureanhydrid sowie dessen Halbesther, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butyl-

35

acrylat, t-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylate, Alkylenglykol(meth)acrylate, Styrol, ungesättigte Sulfonsäuren wie z.B. Acrylamidopropansulfonsäure, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylether (z.B.: Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Dodecylvinylether), Vinylformamid, Vinylmethylacetamid, Vinylamin, 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, N,N-Dimethylaminomethylmethacrylat und N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid; 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N-[3-(dimethylamino)-propyl]methacrylamid, Methylsulfat oder Diethylsulfat genannt. Die aminogruppentragenden Monomere können in quarternierter Form vorliegen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Polymerisate, ausgehend von den Verbindungen der Formeln I und II.

Das erfindungsgemäße Verfahren beinhaltet die Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel I mit mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel II im Sinne einer Michael-Addition.

Das bevorzugte molare Mengenverhältnis I zu II beträgt 1:1, es kann aber auch mit einem Überschuss an einer der Komponenten gearbeitet werden. Als Beispiel für einen Überschuss seien genannt 1 zu 1,1 oder 1,1 zu 1.

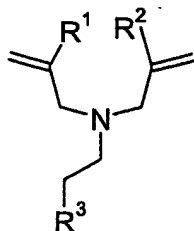
Die Michael-Addition kann je nach Mischbarkeit der Reinstoffe mit oder ohne Lösungsmittel erfolgen. Als Lösungsmittel können Wasser, Alkohole wie beispielsweise Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, tert.-Butanol, Ether wie beispielsweise Diethylether, tert.-Butylmethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Pentan, Hexan, Heptan, Cyclopentan, Cyclohexan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Benzol, Toluol, Ethylbenzol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Ketone wie beispielsweise Aceton, Amide wie beispielsweise N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Dichlormethan, Chloroform oder 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Sulfoxide, Sulfone wie beispielsweise Dimethylsulfoxid, Diethylsulfoxid oder Sulfolan eingesetzt werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform ist die Umsetzung ohne Lösungsmittel.

Die aus der Michael-Addition erhaltenen Produkte können auf an sich bekannte Weise isoliert werden.

Die Michael-Addition erfolgt üblicherweise bei Temperaturen zwischen -20 und +50°C, bevorzugt zwischen -10 und +30°C.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin die aus dieser Umsetzung erhaltenen Produkte der Formel III



III

5

in der

R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 bis C_4 -Alkyl bedeuten, R^3 $COOR^4$, CN , CHO , SO_3H , $PO(OH)_2$ oder $CONR^5R^6$ bedeutet und

R^4 , R^5 und R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 bis C_{18} -Alkyl bedeuten, wobei auch eine Quarternisierung des Stickstoffs durch Protonierung vorliegen kann.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren beinhaltet des weiteren die Polymerisation der Produkte der Formel III. Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel III können isoliert werden oder ohne weitere Aufarbeitung zur Polymerisation eingesetzt werden.

15

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel III können zu Homopolymeren oder in Gegenwart von einem oder mehreren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren zu Copolymeren umgesetzt werden.

20

Bei der Polymerisation handelt es sich um eine radikalische Polymerisation, die vorzugsweise in Lösung durchgeführt wird.

Mögliche Lösungsmittel sind alle für Polymerisationsreaktionen üblichen Lösungsmittel. Bevorzugtes Lösungsmittel ist Wasser.

25

Die radikalische Polymerisation wird auf an sich bekannte Weise unter Ausschluss von Sauerstoff, beispielsweise durch Durchströmen von Inertgas und gegebenenfalls unter Inertgasatmosphäre, wobei als Inertgas bevorzugt Stickstoff eingesetzt wird, durchgeführt.

30

Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können wasserlösliche und wasserunlösliche Initiatoren eingesetzt werden.

Übliche Initiatoren sind Peroxide, Hydroperoxide, Peroxodisulfate, Percarbonate, Peroxidester, Wasserstoffperoxid und Azoverbindungen.

Beispielsweise seien Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxid-

35

carbonat, Dilauroylperoxid, Methylethylketonperoxid, Di-tert.-Butylhydroperoxid, Acetylacetonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperneodecanoat,

tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butyl-perbenzoat, Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxodisulfat genannt.

Als Initiatoren können auch wasserlösliche Azoverbindungen wie beispielsweise Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis[2-(5-methyl-2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid, 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan] dihydrochlorid, 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propandisulfatdihydrat, 2,2'-Azobis(2-methylpropionamid)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis[2-(3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-yl)propan]dihydrochlorid, 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan], 4,4'-Azo-bis-(4-cyanvaleriansäure), 1,1'-Azo-bis-(cyclohexancarbonsäure-nitril), 2,2'-Azobis(isobuttersäureamidin)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis[N-(2-carboxyethyl)-2-methylpropionamidin]tetrahydrat, 2,2'-Azobis[2-[1-(2-hydroxyethyl)-2-imidazolin-2-yl]propan]dihydrochlorid, 2,2'-Azobis[2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl]propionamid, 2,2'-Azobis[2-methyl-N-[2-(1-hydroxybutyl)]propionamid], 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamid] und in organischen Lösungsmitteln lösliche Azoverbindungen wie beispielsweise, 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethyl valeronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethyl valeronitril), Dimethyl 2,2'-azobis(2-methylpropionat), 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 1,1'-Azobis(cyclohexan-1-carbonitril), 2,2'-Azobis[N-(2-propenyl)-2-methylpropionamid], 1-[(cyano-1-methylethyl)azo]formamid, 2,2'-Azobis(N-butyl-2-methylpropionamid), 2,2'-Azobis(N-cyclohexyl-2-methylpropionamid) eingesetzt werden.

20

Die Initiatoren können allein oder als Mischungen angewendet werden. Beispiele für solche Mischungen sind binäre Mischungen wie z.B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat.

Für die Polymerisation in wässrigem Medium werden bevorzugt wasserlösliche Initiatoren eingesetzt.

25

Des Weiteren können Redox-Initiatorsysteme als Polymerisationsinitiatoren verwendet werden. Solche Redox-Initiatorsysteme enthalten mindestens eine peroxidhaltige Verbindung in Kombination mit einem Redox-Coinitiator wie beispielsweise reduzierend wirkende Schwefelverbindungen wie Bisulfite, Sulfite, Thiosulfate, Dithionite und Tetrathionate von Alkalimetallen und Ammoniumverbindungen.

30

So kann man Kombinationen von Peroxodisulfaten mit Alkalimetall- oder Ammoniumhydrogensulfiten einsetzen, z.B. Ammoniumperoxodisulfat und Ammoniumdisulfat.

Die Mengenverhältnisse von peroxidhaltiger Verbindung zu Redox-Coinitiator liegen im Bereich von 30 : 1 bis 0,05 : 1.

35

In Kombination mit den Initiatoren bzw. den Redoxinitiatorsystemen können zusätzlich Übergangsmetallkatalysatoren eingesetzt werden, beispielsweise Salze von Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Vanadium und Mangan.

Geeignete Salze sind beispielsweise Eisen(II)sulfat, Kobalt(II)chlorid, Nickel(II)sulfat, oder Kupfer(I)chlorid.

40

Bezogen auf die Monomeren wird das reduzierend wirkende Übergangsmetallsalz üblicherweise in einer Konzentration im Bereich von 0,1 ppm bis ca. 1000 ppm eingesetzt. So kann man Kombinationen von Wasserstoffperoxid mit Eisen(II)-Salzen einsetzen, wie beispielsweise 0,5 bis 30 % Wasserstoffperoxid und 0,1 bis 500 ppm
5 Mohrsches Salz.

Bei der Polymerisation in organischen Lösungsmitteln können in Kombination mit den oben genannten Initiatoren Redox-Coinitiatoren und/oder Übergangsmetallkatalysatoren mitverwendet werden, beispielsweise Benzoin, Dimethylanilin, Ascorbinsäure sowie organisch lösliche Komplexe von Schwermetallen, wie Kupfer, Cobalt,
10 Eisen, Mangan, Nickel und Chrom.

Die üblicherweise verwendeten Mengen an Redox-Coinitiatoren bzw. Übergangsmetallkatalysatoren betragen etwa 0,1 bis ca. 1000 ppm, bezogen auf die eingesetzten Mengen an Monomeren.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform werden wasserlösliche Azoinitiatoren, Wasserstoffperoxid, Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat oder Ammoniumpersulfat eingesetzt.

Besonders bevorzugte Initiatoren sind wasserlösliche Azoinitiatoren, ganz besonders bevorzugt ist 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane]dihydrochlorid (Handelsname:
20 VA-044).

Die Initiatormengen liegen im allgemeinen zwischen 0,5 und 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse an Monomer. Bevorzugte Mengen sind 1 bis 6 Gew.-%, besonders
25 bevorzugt sind 2 bis 4 Gew.-%.

Im Fall der Copolymerisation von Verbindungen der Formel III mit einem oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Monomeren liegt der molare Anteil an Verbindung III bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren im Bereich von 5 bis 95 Mol-%, bevorzugt im Bereich von 20 bis 80 Mol-%, besonders bevorzugt im Bereich von 45 bis
30 55 Mol-%.

Die Polymerisation kann in einem Temperaturbereich zwischen 30 und 90°C, bevorzugt zwischen 40 und 70°C, ganz besonders bevorzugt zwischen 55 und 65°C durchgeführt werden.
35

Die Homopolymerisation von Monomeren der allgemeinen Formel III kann ohne oder mit Zusatz von Säure durchgeführt werden. Bei Abwesenheit von hydrolyseempfindlichen Substituenten wird sie bevorzugt in Gegenwart von Säuren durchgeführt.

40 Geeignete Säuren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Perchlorsäure, Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Trifluor-

essigsäure, Trifluormethansulfonsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Chloressigsäure, Dichloressigsäure und Trichloressigsäure.

Besonders geeignet sind Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure, ganz besonders geeignet ist Salzsäure.

5

Die Homopolymerisation von Monomeren der allgemeinen Formel III in wässriger Lösung kann vorzugsweise bei Säure-Konzentrationen im Bereich von 0 und 70 Mol-% durchgeführt werden. Besonders bevorzugt sind molare Konzentrationen größer als 5 Mol-%, ganz besonders bevorzugt größer als 30 Mol-%.

10

Die Copolymerisation von Monomeren der allgemeinen Formel III mit der Hydrolyse zugänglichen Monomeren wie beispielsweise Vinylformamid wird vorteilhaft in gepufferter wässriger Lösung durchgeführt.

15 Die Summe der Konzentrationen der Monomere in der Lösung liegen zwischen 15 und 85 %, bevorzugt zwischen 25 und 75 %, besonders bevorzugt zwischen 40 und 60 %.

Die Eigenschaften wie beispielsweise das Molekulargewicht (M_w , M_n) der erfindungsgemäßen Polymerisate hängen von den gewählten Reaktionsbedingungen ab. Beispielsweise seien als Einflussgrößen die Reaktionsbedingungen Initiatormenge, Initiatortyp, Verlauf der Initiatorzugabe, Verwendung von Säure, Typ und Menge der Säure, Feststoffgehalt der Polymerisationslösung, Temperatur, Reaktionsdauer, Nachpolymerisation mit wiederholter Initiatorzugabe oder Dauer der Nachpolymerisation genannt.

20 Die Ausbeuten liegen je nach gewählten Reaktionsbedingungen zwischen 40 und 95 %. Die Molekulargewichte M_w liegen im Bereich zwischen 10000 und 300000, insbesondere zwischen 30000 und 200000.

So erhält man beispielsweise bei der Herstellung von Poly(N,N-Diallyl-3-aminopropionsäure) im salzsauren Medium bei einem Feststoffgehalt (Gesamtkonzentration der Monomere) von 50 % und Initiatorkonzentrationen von 3 % Ausbeuten von 90 %. Die Lösungen der erfindungsgemäßen Polymere zeigen betainisches Verhalten.

30

Die erfindungsgemäßen Polymerisate können vielfältig eingesetzt werden, zum Beispiel in kosmetischen und pharmazeutischen Mittel, Lebensmitteln, Tensiden und Reinigungsmitteln. Die erfindungsgemäßen Polymerisate können Verwendung finden in der Erdölindustrie, Zellstoffverarbeitung, Lackherstellung und Textilindustrie.

35

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert ohne sie darauf einzuschränken:

40

Beispiel 1: N,N-Diallyl-3-Aminopropionsäure

250 g Diallylamin wurden bei 0°C unter Stickstoffatmosphäre gerührt. 185,5 g Acrylsäure (Molverhältnis 1:1) wurden während zwei Stunden zugetropft. Der Ansatz wurde auf 40°C erwärmt und für weitere vier Stunden gerührt.

Man erhält als Reaktionsprodukt in quantitativer Ausbeute eine braune, viskose Flüssigkeit. Der pH-Wert einer 1%igen (Molprozent) wässrigen Lösung beträgt ca. 5,8.

Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie:

¹H NMR (500 MHz, Lösungsmittel CDCl₃):

Tabelle 1:

δ = 2.55	t; 2H, N-CH ₂ -CH ₂ -COO
δ = 2.90	t; 2H, N-CH ₂ -CH ₂ -COO
δ = 3.35	d; 4H, =CH-CH ₂ -N-CH ₂ -CH=
δ = 5.26–5.38	dd; 4H, CH ₂ =CH-CH ₂ -N-CH ₂ -CH=CH ₂
δ = 5.83–5.95	m; 2H, CH ₂ =CH-CH ₂ -N-CH ₂ -CH=CH ₂

¹³C NMR (500 MHz, Lösungsmittel D₂O):

δ = 34, 52.5, 58, 129, 130 and 181 ppm.

Beispiel 2: Poly(N,N-Diallyl-3-aminopropionsäure)

Eine Monomerlösung, enthaltend 200 g N,N-Diallyl-3-Aminopropionsäure, 67,5 g 32 %ige Salzsäure und 32,5 g Wasser wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 60°C erwärmt. Danach wurde die Polymerisation durch Zugabe von 10 % einer 8 %igen wässrigen Initiatorlösung von VA-044 (2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid) gestartet (die Gesamtmenge Initiator beträgt 4 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge Monomer). Weitere 60 % Initiatorlösung wurden tropfenweise über 3 Stunden zugegeben. Nach weiteren 2 Stunden unter Rühren wurde die restliche Initiatorlösung während einer Stunde zugegeben, schließlich die Temperatur auf 80°C erhöht und nochmals 3 Stunden gerührt. Man erhielt das Polymerisat in einer Ausbeute von 93 %.

Abhängigkeit der Ausbeute an Poly(N,N-Diallyl-3-aminopropionsäure) von der Säurekonzentration:

Die in Tabelle 2 genannten Polymerisate wurden im wesentlichen analog der in Beispiel 2 beschriebenen Reaktion hergestellt, wobei die Säuremenge variiert wurde.

Weitere Reaktionsbedingungen:

Die Konzentration der Säure ist bezogen auf die Monomermenge.

Gewichtsanteil aller Monomere 50 %, Gewichtsanteil Katalysator VA-044 4%, Nach-

polymerisationszeit 1 h, Temperatur 60°C, 10 Vol-% der Initiatorlösung zu Beginn der Reaktion zugegeben

Tabelle 2:

5

Konzentration Säure [mol-%]	Ausbeute Polymer [%]
0	70
10	85
20	88
30	86
50	90

Ausbeute und Molekulargewicht M_w von Poly(N,N-Diallyl-3-Aminopropionsäure) in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt der Monomerlösung (Gew.-%)

- 10 Die in Tabelle 3 genannten Polymerisate wurden im wesentlichen analog der in Beispiel 2 beschriebenen Reaktion hergestellt, wobei die vorgelegte Monomermenge variiert wurde. Weitere Reaktionsbedingungen:
Nachpolymerisationszeit 1h, Temperatur 60°C, 10 Vol-% der Initiatorlösung zu Beginn der Reaktion zugegeben, Salzsäure, Säurekonzentration 50 % bezogen auf Monomermenge, Gewichtsanteil Katalysator VA-044 2 %.
- 15

Tabelle 3:

Feststoffgehalt Monomerlösung [Gew.-%]	Ausbeute [%]	Molekulargewicht M_w
25	65	43000
50	80	166000
75	60	121000

- 20 Abhängigkeit der Ausbeute und des Molekulargewichts M_w von Poly(N,N-Diallyl-3-Aminopropionsäure) von der Reaktionstemperatur

Die in Tabelle 4 genannten Polymerisate wurden im wesentlichen analog der in Beispiel 2 beschriebenen Reaktion hergestellt, wobei die Temperatur variiert wurde.

- 25 Weitere Reaktionsbedingungen:
Gewichtsanteil aller Monomere 50 %, Gewichtsanteil Katalysator VA-044 2 %, Nachpolymerisationszeit 1 h, 25 Vol-% der Initiatorlösung zu Beginn der Reaktion zugegeben, Salzsäure, Säurekonzentration 50% bezogen auf Monomermenge.

Tabelle 4:

Temperatur [°C]	Ausbeute Polymer [%]	Molekulargewicht M _w
55	63	nicht bestimmt
60	75	147000
65	70	110000

- 5 Abhängigkeit der Ausbeute an Poly(N,N-Diallyl-3-Aminopropionsäure) von der Initiatormenge (Gew.-% bezogen auf Monomer)

Die in Tabelle 5 genannten Polymerisate wurden im wesentlichen analog der in Beispiel 2 beschriebenen Reaktion hergestellt, wobei die Initiatormenge variiert wurde.

Weitere Reaktionsbedingungen:

- 10 Gewichtsanteil aller Monomere 50 %, Nachpolymerisationszeit 1 h, Temperatur 60°C, 10 Vol-% der Initiatorlösung zu Beginn der Reaktion zugegeben, Salzsäure, Säurekonzentration 50 % bezogen auf Monomermenge.

Tabelle 5:

15

Initiatormenge [Gew.-%]	Ausbeute Polymer [%]
2	80
3	90
4	90

Ausbeuten und Molekulargewichte M_w von Poly(N,N-Diallyl-3-Aminopropionsäure) in Abhängigkeit von verschiedenen Polymerisationsbedingungen

Die in Tabelle 6 genannten Polymerisate wurden im wesentlichen analog der in Beispiel 2 beschriebenen Reaktion hergestellt, wobei die Temperatur und die Initiatorzugabe variiert wurden. Weitere Reaktionsbedingungen:
 Gewichtsanteil der Monomere 50 %, Gewichtsanteil Katalysator VA-044 2 %, Nachpolymerisationszeit 1 h, Säuremenge bezogen auf Monomermenge 50 %,.

Tabelle 6

	Temperatur		ohne Säure	Salzsäure	Schwefelsäure	Phosphorsäure
10 vol-% Initiator zu Beginn	60	Ausbeute [%]	70	80	63	75
		Molekulargewicht M_w	72000	166000	196000	133000
	65	Ausbeute [%]		80	59	75
		Molekulargewicht M_w		116000	115000	125000
25 vol-% Initiator zu Beginn	60	Ausbeute [%]		75	43	69
		Molekulargewicht M_w		147000	104000	96000
	65	Ausbeute [%]		70	43	71
		Molekulargewicht M_w		110000	117000	116000

Beispiel 4: Poly(N,N-Diallyl-3-Aminopropionsäure-co-Acrylamid)

- Eine gemeinsame 50 %ige wässrige Lösung aus 169 g N,N-Diallyl-3-Aminopropionsäure und 71 g Acrylamid (Molverhältnis 1:1) und eine auf die Monomermenge bezogene 4 %ige wässrige Initiatorlösung von VA-044 (9,6 g gelöst in 480 ml Wasser) wurden in je einem Tropftrichter vorbereitet. 20 % der Monomerlösung wurden in das Reaktionsgefäß getropft und auf 60°C erwärmt. Durch Zugabe von 20 % der Initiatorlösung wurde die Reaktion gestartet. Die verbleibende Monomerlösung wurde dann während vier, die restliche Initiatorlösung während fünf Stunden zugetropft. Danach wurde die Reaktionsmischung noch eine Stunde bei 80°C gerührt. Man erhielt eine leicht gelbliche Lösung bei einer Polymerausbeute von 85 %.

Ausbeuten bei der Herstellung von Poly(N,N-Diallyl-3-aminopropionsäure-co-Acrylamid) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen

- Die in Tabelle 7 genannten Polymerisate wurden im wesentlichen analog der in Beispiel 4 beschriebenen Reaktion hergestellt, wobei die einzelnen Reaktionsbedingungen der Tabelle 6 zu entnehmen sind.

DPA: N,N-Diallyl-3-Aminopropionsäure

AAM: Acrylamid

Tabelle 7

Reaktionsbedingung					
Monomerverhältnis DPA:AAM [Gew.-Verh.]	1:1	1:1	1:2	1:1	1:1
Nachpolymerisationszeit [Stunden]	1	1	1	1	1
Initiatormenge [Gew.-%]	2	2	2	2	4
Reaktionszeit [Stunden]	6	6	6	6	6
Feststoffgehalt [Gew.-%]	25	25	25	25	25
Temperatur [°C]	60	60	60	60	60
Säuremenge [mol-% bzgl. Monomer]	-	5	-	-	-
Ausbeute [%]	73	73	86	78	85

- Beispiel 6: Poly(N,N-Diallyl-3-aminopropionsäure-co-Vinylformamid)

- Eine gemeinsame 25 %ige wässrige Lösung aus N,N-Diallyl-3-Aminopropionsäure und Vinylformamid (Molverhältnis 1:1) und eine auf die Monomermenge bezogene 4 gew.-%ige wässrige Initiatorlösung von VA-044 wurden in je einem Tropftrichter vorbereitet. 20 % der Monomerlösung wurden in das Reaktionsgefäß getropft und auf 60°C erwärmt. Als Puffer wurden 4.8g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zugegeben. Durch Zugabe von 20 % der Initiatorlösung wurde die Reaktion gestartet. Die verbleibende Monomer-

lösung wurde dann während vier, die restliche Initiatorlösung während fünf Stunden zugetropft. Danach wurde die Reaktionsmischung noch eine Stunde bei 80°C gerührt. Die Polymerausbeute betrug 94 %.

- 5 Ausbeuten bei der Herstellung von Poly(N,N-Diallyl-3-aminopropionsäure-co-Vinylformamid) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen

Die in Tabelle 8 genannten Polymerisate wurden im wesentlichen analog der in Beispiel 4 beschriebenen Reaktion hergestellt, wobei die einzelnen Reaktions-

- 10 bedingungen der Tabelle 8 zu entnehmen sind.

VFA: Vinylformamid

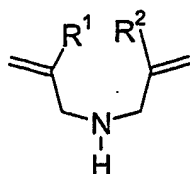
Tabelle 8:

15

Reaktionsbedingungen			
Monomerverhältnis DPA:VFA [Gew.-Verh.]	1:1	1:1	1:2
Nachpolymerisationszeit [Stunden]	1	1	1
Initiatormenge [Gew.-%]	4	2	2
Reaktionszeit [Stunden]	6	6	6
Feststoffgehalt [Gew.-%]	25	25	25
Temperatur [°C]	60	60	60
Ausbeute [%]	94	90	92

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten dadurch gekennzeichnet, dass man N,N-Diallylaminderivate der allgemeinen Formel I

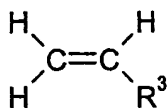


I

wobei

R^1, R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten,

im Sinne einer Michael-Addition mit Verbindungen der allgemeinen Formel II



II

wobei

R^3 COOR^4 , CN , CHO , SO_3H , $\text{PO}(\text{OH})_2$ oder CONR^5R^6 bedeutet,

$\text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 bis C_{18} -Alkyl bedeuten,

umsetzt

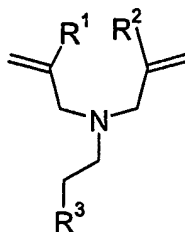
und die Michael-Addukte anschließend radikalisch polymerisiert, gegebenenfalls in Gegenwart von einem oder mehreren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei R^1 und R^2 Wasserstoff bedeuten.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, wobei R^3 COOH bedeutet.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation in Gegenwart eines oder mehrerer der Monomere ausgewählt aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäureanhydrid sowie dessen Halbester, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, Acrylamid, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylate, Alkylenglykol(meth)acrylate, Styrol, ungesättigte Sulfonsäuren wie z.B. Acrylamidopropan-sulfonsäure, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylether (z.B.: Methyl-, Ethyl-,

- Butyl- oder Dodecylvinylether), Vinylformamid, Vinylmethacetamid, Vinylamin, 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, N,N-Dimethylaminomethylmethacrylat und N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid quaternisiert mit Methylchlorid, Methylsulfat oder Diethylsulfat vornimmt.
- 5
- 10
- 15
- 20
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Gegenwart einer Säure ausgewählt aus der Gruppe Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure erfolgt.
 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur zwischen 30 und 90°C liegt.
 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur zwischen 40 und 70°C liegt.
 8. Polymerisate erhältlich nach einem Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 7.
 9. N,N-Diallylaminderivate der allgemeinen Formel III

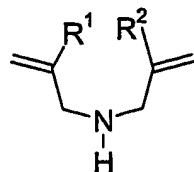


III

- in der
- R^1, R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 bis C_4 -Alkyl bedeuten,
- R^3 $COOR^4$, CN , CHO , SO_3H , $PO(OH)_2$ oder $CONR^5R^6$ bedeutet und
- 25 R^4, R^5, R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 bis C_{18} -Alkyl bedeuten,
- wobei auch eine Quartämisierung des Stickstoffs durch Protonierung vorliegen kann.
- 30
10. N,N-Diallylaminderivate nach Anspruch 9, wobei R^1 und R^2 Wasserstoff bedeuten.
 11. N,N-Diallylaminderivate nach den Ansprüchen 9 und 10, wobei R^3 $COOH$ bedeutet.

12. Verfahren zur Herstellung von substituierten N,N-Diallylaminderivaten der allgemeinen Formel III gemäß den Ansprüchen 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Michael-Addition zwischen N,N-Diallylaminderivaten der allgemeinen Formel I

5

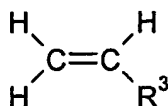


I

wobei R¹, R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten

und Verbindungen der allgemeinen Formel II

10



II

wobei R³ COOR⁴, CN, CHO, SO₃H, PO(OH)₂ oder CONR⁵R⁶ bedeutet und R⁴, R⁵, R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁ bis C₁₈-Alkyl bedeuten,

15

vornimmt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass kein Lösungsmittel verwendet wird.

20

14. Verwendung der Polymerisate gemäß Anspruch 8 zur Herstellung kosmetischer und pharmazeutischer Mittel.

15. Verwendung der Polymerisate gemäß Anspruch 8 zur Herstellung von Fixier- und Flockungsmitteln.

25

16. Verwendung der Polymerisate gemäß Anspruch 8 zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln.

- 30 17. Verwendung der Polymerisate gemäß Anspruch 8 in Polymerdispersionen.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08F226/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/022898 A (HERCULES INC) 20 March 2003 (2003-03-20) pages 13,14 -----	8-11,15, 17

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 January 2005

Date of mailing of the International search report

26/01/2005

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rouault, Y

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03022898	A	20-03-2003	US 2003127204 A1	10-07-2003
			BR 0212305 A	13-10-2004
			CA 2455980 A1	20-03-2003
			EP 1423444 A1	02-06-2004
			WO 03022898 A1	20-03-2003
			US 2004016528 A1	29-01-2004
<hr/>				

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F226/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/022898 A (HERCULES INC) 20. März 2003 (2003-03-20) Seiten 13,14 -----	8-11,15, 17

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Januar 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/01/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rouault, Y

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 03022898	A	20-03-2003	US	2003127204 A1	10-07-2003
			BR	0212305 A	13-10-2004
			CA	2455980 A1	20-03-2003
			EP	1423444 A1	02-06-2004
			WO	03022898 A1	20-03-2003
			US	2004016528 A1	29-01-2004

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.